

⑫ 特許公報(B2)

平5-57647

⑬ Int. Cl.³
G 11 B 5/704

識別記号

庁内整理番号

7215-5D

⑭ 公告 平成5年(1993)8月24日

発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 磁気記録媒体

前置審査に係属中

⑯ 特 願 昭58-187519

⑰ 公 開 昭60-79525

⑱ 出 願 昭58(1983)10月5日

⑲ 昭60(1985)5月7日

⑳ 発 明 者 橋 本 博 司 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

㉑ 発 明 者 日 比 野 信 郎 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

㉒ 発 明 者 沖 田 務 神奈川県小田原市扇町2丁目12番1号 富士写真フイルム株式会社内

㉓ 出 願 人 富士写真フイルム株式 神奈川県南足柄市中沼210番地
会社

審 査 官 岡 本 利 郎

㉔ 参 考 文 献 特開 昭57-208628 (JP, A)

1

㉕ 特許請求の範囲

1 磁性層を設けない側の表面あらさが 0.007μ 以上である非磁性支持体と磁性層との中間に放射線照射により、重合可能な化合物を含有する非磁性層を設け、該層が放射線照射され、かつ得られた非磁性層の表面あらさが 0.005μ 以下であることを特徴とする磁気記録媒体。

発明の詳細な説明

本発明は、磁気記録媒体に関し、さらに詳しくは高密度記録に適した磁気記録媒体に関する。

〔発明の背景〕

近年、開発が進められてきている高密度記録用磁気記録媒体においては磁気ヘッドと磁気テープとの間のいわゆる間隙損失を軽減させるため、磁性層の表面性をより高度なものとするのが要求される。この目的のためには、磁性層の製造技術、すなわち磁性粒子の分散、塗布、表面成形技術などの改良により磁性層の表面性を向上させることが必要であると同時に、支持体の表面性を向上させることもまた必要となる。とくに、記録密度が高くなるにともない記録波長が小となることにより、厚み損失を逃がれるために磁性層を薄く

2

する試みがなされてきている。それにより、支持体の表面性が磁性層の表面性に与える影響はますます大となつてきている。

しかしながら磁気記録媒体に使用される支持体の表面性を向上させることは下記の理由から限界がある。つまり、製膜して巻き取る工程において、フイルムの表面性が良いと搬送ローラーに対する摩擦抵抗が大となり、しばしば蛇行を起こしたり、シワが生じたりする。またフイルム間の摩擦抵抗が増大し巻き取りロールの形状にユガミが生じたりもする。

〔従来技術〕

前記の背反する問題点の解決のために、これまでに種々の試みがなされてきている。たとえば特開昭53-109605には、支持体上に熱可塑性樹脂の微粒子を突出させ、その後溶剤にて溶解除去しその表面に磁性層を形成する方法が記載されている。が、この方法もいまだ高密度記録用磁気記録媒体としての満足すべき特性を賦与しうるにはいたっていない。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、第1にビデオ特性のすぐれる

磁気記録媒体を提供するにある。第2にS/Nのすぐれる磁気記録媒体を提供するにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、裏面（すなわち、磁性層を設けない側）の表面あらしさが0.007 μ （カットオフ0.25 μ m）以上である支持体と磁性層との中間に放射線照射により重合可能な化合物を含有し放射線照射により重合硬化された表面あらし0.005 μ 以下の層を設け、これにより顕著な効果の得られることを見出し本発明にいたった。

すなわち、本発明は(1)裏面の表面あらしが0.007 μ 以上である非磁性支持体と磁性層との中間に放射線照射により重合可能な化合物を含有する非磁性層を設け、該層が放射線により照射され、かつ得られた非磁性層の表面あらしが0.005 μ 以下であることを特徴とする磁気記録媒体に関する。

本発明に使用される非磁性支持体の表面あらしは表、裏で異なるように調製することも可能であるが、そのような支持体の調製には高度の技術を要し、また製造効率も低い。そこで本発明では表裏両面の表面あらしがほぼ同一に調製された支持体を主たる適用対象とするが、本発明の範囲はこれのみにとまらるものではない。

本発明に使用される支持体は、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等のポリエステル類；ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン類；セルローストリアセテート、セルロースダイアセテート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート等のセルロース誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のビニル系樹脂；ポリカーボネート、ポリイミド、ポリアミドイミド等のプラスチックの他の用途に応じてアルミニウム、銅、スズ、亜鉛またはこれらを含む非磁性合金、不銹鋼などの非磁性金属類；紙、パラिताまたはポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテン共重合体などの炭素数2~10の α -ポリオレフィン類を塗布またはラミネートした紙などである。

* 本発明における表面あらしとは、JIS-B0601の5項で定義される中心線平均あらしをさし、カットオフ値は0.25 μ mである。

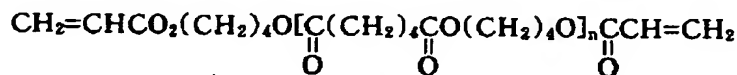
本発明に使用される支持体の表面あらしは0.007 μ ~0.5 μ であり、とくに0.015 μ 以上であることが好ましい。

支持体の裏面には走行性などの改良を目的としていわゆるバック層を設けることができる。この場合、バック層の表面あらしを0.007 μ 以上、好ましくは0.015 μ 以上とすることにより本発明の効果は同様に発揮される。

本発明の中間層に使用される放射線照射により重合可能な化合物は炭素-炭素不飽和結合を分子中に1個以上有する化合物でありアクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、ビニル異節環化合物、N-ビニル化合物、スチレン類、クロトン酸類、イタコン酸類、オレフィン類などが例としてあげられる。これらのうち好ましいものとしてアクリロイル基またはメタクリロイル基を2個以上含む下記の化合物があげられる。ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、などのアクリレート類、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールトリメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、などのメタクリレート類あるいはその他の2官能以上のポリオールとアクリル酸メタクリル酸とのエステル類、など。

また、これらの化合物は高分子量体のものであってもよい。好ましくは高分子の主鎖末端あるいは側鎖にアクリル酸またはメタクリル酸とのエステル結合を有する化合物であり、これらはA. Vranckem "Fatippec Congress" 11 19(1972)

* 40 に引用されている。たとえば以下に示す化合物



であり、例示した化合物のポリエステル骨格がポ

リウレタン骨格、エポキシ樹脂の骨格、ポリエー

5

テル骨格、ポリカポネート骨格であつてもあるいはこれらの混合された骨格でもよい。分子量は1000~20000が好ましいが、とくに限定されるものではない。

上記の放射線照射により重合可能な化合物は単独に、また任意の割合で混合して使用することができる。

さらに塩ビ酢ビ系共重合体、繊維素系樹脂、アセタール系樹脂、塩ビ塩化ビニリデン系樹脂、ウレタン樹脂、アクリロニトリルブタジエン樹脂等の熱可塑性樹脂を必要により前記放射線照射により重合可能な化合物と混合使用することができる。

本発明において使用される放射線は電子線および紫外線である。紫外線を使用する場合には前記の化合物に光重合開始剤を添加することが必要となる。

光重合開始剤としては芳香族ケトンが使用される。

芳香族ケトンは、特に限定されないが、紫外線照射光源として通常使用される水銀灯の輝線スペクトルを生ずる254、313、365nmの波長において吸光係数の比較的大なるものが好ましい。その代表例としては、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルメチルケタール、ベンジルエチルケタール、ベンゾインイソブチルケトン、ヒドロキシジメチルフエニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-2ジエトキシアセトフェノン、Michler'sケトンなどがあり、種々の芳香族ケトンが使用できる。

芳香族ケトンの混合比率は、化合物(a)100重量部に対し0.5~20重量部、好ましくは2~15重量部、さらに好ましくは3~10重量部である。

前記放射線照射により重合可能な化合物を、または芳香族ケトンとの混合物を支持体上に塗設する場合、種々の有機溶媒が必要に応じ使用できるが化合物が常温で液体である場合無溶媒でもよい。使用できる有機溶媒としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール系；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸グリコールモノエチルエーテル等の

6

エステル系；エーテル、グリコールジメチルエーテル、グリコールモノエチルエーテル、ジオキサン等のグリコールエーテル系；ベンゼン、トルエン、キシレン等のタール系（芳香族炭化水素）；メチレンクロライド、エチレンクロライド、四塩化炭素、クロロホルム、エチレンクロロヒドリン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

前記塗設層の厚さは放射線照射により重合硬化後の測定で0.1~2 μ であることが好ましい。該層の表面あらさは0.005 μ 以下であることが好ましい。このためには比較的低粘度の化合物、あるいは有機溶媒の添加により低粘度に保ち塗設によるいわゆるレベリング効果をもたせることが有効な手段の1つとなる。

電子線加速器としてはバンデグラフ型のスキヤニング方式、ダブルスキヤニング方式あるいはカーテンビーム方式が採用できるが、好ましいのは比較的安価で大出力が得られるカーテンビーム方式である。電子線特性としては、加速電圧が10~1000kV、好ましくは50~300kVであり、吸収線量として0.5~20メガラッド好ましくは1~10メガラッドである。加速電圧が10kV以下の場合には、エネルギーの透過量が不足し1000kVを超えると重合に使われるエネルギー効率が低下し経済的でない。

吸収線量が0.5メガラッド以下では硬化反応が不十分で強度が得られず、20メガラッド以上になると、硬化に使用されるエネルギー効率が低下したり、被照射体が発熱し、特にプラスチック支持体に変形するので好ましくない。

本発明の重合硬化層の上に設けられる磁性層は強磁性粉末と結合剤とを主成分とするものであつても、磁性金属薄膜であつてもよい。

本発明に適用される磁性金属薄膜の形成法は真空槽内で膜を形成する方法あるいはメツキ法によればよく、金属薄膜の形成速度の速いこと、製造工程が簡単であること、あるいは排液処理等の必要のないこと等の利点を有する真空槽内で膜を形成する方法が好ましい。真空槽内で膜を形成する方法とは希薄な気体あるいは真空空間中において析出させようという物質またはその化合物を蒸気あるいはイオン化した蒸気として基体となる支持体上に析出させる方法で真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相メツ

キ法等がこれに相当する。

さらに本発明において磁気記録層となるべき強磁性金属層としては鉄、コバルト、ニッケルその他の強磁性金属あるいはFe-Co、Fe-Ni、Co-Ni、Fe-Si、Fe-Rh、Co-P、Co-B、Co-Si、Co-V、Co-Y、Co-La、Co-Ce、Co-Pr、Co-Sm、Co-Pt、Co-Mn、Fe-Co-Ni、Co-Ni-P、Co-Ni-B、Co-Ni-Ag、Co-Ni-Na、Co-Ni-Ce、Co-Ni-Zn、Co-Ni-Cu、Co-Ni-W、Co-Ni-Re、Co-Sm-Cu等の強磁性合金を真空槽内で膜を形成する方法あるいはメッキ法によつて薄膜状に形成せしめたもので、その膜厚は磁気記録媒体として使用する場合 $0.05\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ の範囲であり特に $0.1\mu\text{m}\sim 0.4\mu\text{m}$ が好ましい。

本発明の磁性層に使用される強磁性粉末、各種添加剤、有機溶媒、さらに分散・塗布方式などの詳細に関しては特開昭52-108804号、同54-21804号、同54-46011号に記載されており必要に応じ本発明に適用できる。

〔実施例〕

以下に本発明を実施例によりさらに具体的に説明する。なお実施例中「部」は重量部を示す。

実施例 1

$14.5\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレート支持体上にジエチレングリコールジアクリレートを塗設し、加速電圧100kV、ビーム電流5mAで吸収線量5Mradの電子線照射を行なった。

上記支持体裏面の表面あらさは 0.007μ であり、塗設層厚は 0.5μ である。

下記組成の磁性塗液をボールミルで10時間混練分散した。

| | |
|--|------|
| Co含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 300部 |
| <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> Hc 6300e 粒子サイズ $0.4\times 0.05\times 0.05\mu$ </div> | |
| ポリエステルポリウレタン(エチレンアジベートと2,4-トリレンジイソシアネートとの反応物、スチレン相当平均分子量約13万) | 35部 |
| 塩化ビニル酢酸ビニル無水マレイン酸共重合体(マレイン酸含有量3.0wt%重合度約400) | 30部 |
| ジメチルポリシロキサン(重合度約60) | 2部 |
| 酢酸ブチル | 300部 |
| メチルイソブチルケトン | 300部 |

分散後、トリイソシアネート化合物のトリメチロールプロパン付加体(分子約760、NCO含有量13.3wt%、商品名:バイエルA.G.社製「デスモジュールL-75」)の75wt%酢酸エチル溶液を22部加え1時間高速剪断分散して磁性塗布液を調製した。得られた塗布液を前記層の上側に乾燥後の厚さが 4μ となるよう塗設した。ついで、直流磁場中で配向処理して 100°C の熱風を送つて乾燥した。乾燥後、カレンダリング処理を施して、1/2インチ巾にスリットしてビデオ用の磁気テープサンプルNo.1を得た。

比較例 1

実施例1において放射線重合硬化層を塗設せず、他は実施例1と同様に磁気テープサンプルNo.2を得た。

実施例 2

実施例1において、ジエチレングリコールジアクリレートに代えて下記組成の塗液を調製し、塗設後80W/cmの水銀灯で1秒間照射した。

20 ジエチレングリコールジア95部

クリレートベンゾフェノン5部

重合硬化後の厚さを 0.5μ とした。

他は実施例1と同様にして磁気テープサンプルNo.3を得た。

25 実施例 3

実施例1において裏面の表面あらさ 0.015μ のポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様にして磁気テープサンプルNo.4を得た。

30 比較例 2

比較例1において裏面の表面あらさ 0.015μ のポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は比較例1と同様にして磁気テープサンプルNo.5を得た。

35 実施例 4

実施例1において裏面の表面あらさ 0.020μ のポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例1と同様にして磁気テープサンプルNo.6を得た。

40 比較例 3

比較例1において裏面の表面あらさ 0.020μ のポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は比較例1と同様にして磁気テープサンプルNo.7を得た。

実施例 5

実施例 1 と同様にして放射線重合硬化層を設けた。該層上に斜め蒸着により Co-Ni (Ni: 20wt %) 磁性膜を、1000 Å 厚となるよう設け、磁気テープサンプル No. 8 を得た。

比較例 4

実施例 5 において、放射線重合硬化層を塗設せず、他は実施例 5 と同様に磁気テープサンプル No. 9 を得た。

比較例 5

実施例 1 において裏面の表面のあらさ 0.002 μm のポリエチレンテレフタレート支持体を使用し、他は実施例 1 と同様にして磁気テープサンプル No. 10 を得た。

比較例 6

比較例 5 において放射線重合硬化層を塗設せず、他は実施例 1 と同様にして磁気テープサンプル No. 11 を得た。

比較例 7

実施例 1 においてジエチレングリコールのかわ

りに分子量 50000 のポリウレタンアクリレートを使用し、他は実施例 1 と同様にして磁気テープサンプル No. 12 を得た。

以上のサンプルについてビデオ感度および C/N

5 N を測定した。測定方法の概略を下記に示す。

ビデオ感度: VHS 方式 VTR (松下電産製造、商品名「NV-8800」) を使用して 4MHz での再生出力を測定した。

C/N: 3MHz および 3.5MHz の搬送波 (キャリアー) を記録し、再生したときのキャリアーとノイズの比 (S/N に相当) を比較例 1 を基準 (±0dB) として測定した。

結果を表に示す。

〔発明の効果〕

15 表より明らかなごとく、支持体の表面あらさが 0.007 μm 以上で、かつ支持体と磁性層との間に放射線照射により重合硬化させた表面あらさ 0.005 μm 以下の層を設けることによりビデオ感度および C/N が著しく改良された磁気記録媒体のえられることがわかる。

表

| サンプル No. | 実施例、 比較例別 | 支持体裏 面表面あ らさ (μ) | サンプルの特徴 | 放射線重合 層表面あ らさ (μ) | ビデオ 感度 (dB) | C/N (dB) | |
|-------------|--------------|------------------------|---|-------------------------|-------------------|----------|----------|
| | | | | | | 於 3MHz | 於 3.5MHz |
| 1 | 実施例 1 | 0.007 | 重合層: ジエチレングリ コールジアクリレ ート | 0.004 | +1.2 | +0.5 | +2.1 |
| 2 | 比較例 1 | 0.007 | 重合層: なし | — | ±0 | ±0 | ±0 |
| 3 | 実施例 2 | 0.007 | 重合層: ジエチレングリ コールジアクリレ ート | 0.004 | +1.1 | +0.5 | +2.0 |
| 4 | 実施例 3 | 0.015 | 重合層: ジエチレングリ コールジアクリレ ート | 0.005 | +1.0 | +0.5 | +2.0 |
| 5 | 比較例 2 | 0.015 | 重合層: なし | — | -1.0 | -0.7 | -1.2 |
| 6 | 実施例 4 | 0.020 | 重合層: ジエチレングリ コールジアクリレ ート | 0.005 | +0.9 | +0.4 | +1.8 |
| 7 | 比較例 3 | 0.020 | 重合層: なし | — | -2.1 | -1.2 | +1.8 |
| 8 | 実施例 5 | 0.007 | 重合層: ジエチレングリ コールジアクリレ ート 磁性層: Co/Ni 薄膜 | 0.004 | +3.5 | +1.5 | +3.2 |

11

12

| サンプル No | 実施例、 比較例別 | 支持体裏 面表面あ らさ(μ) | サンプルの特徴 | 放射線重合 層表面あ らさ(μ) | ビデオ 感度 (dB) | C/N(dB) | |
|------------|--------------|-----------------------------|---------------------------------|------------------------------|-------------------------------|---------|---------|
| | | | | | | 於3MHz | 於3.5MHz |
| 9 | 比較例 4 | 0.007 | 重合層：なし 磁性層：Co/Ni薄膜 | — | +2.3 | +0.9 | +2.2 |
| 10 | 比較例 5 | 0.002 | 重合層：ジエチレングリコ ール | 0.004 | } VTR中でテープが貼り付 き走行せず。測定不能。 | | |
| 11 | 比較例 6 | 0.002 | 重合層：なし | — | | | |
| 12 | 比較例 7 | 0.007 | 重合層：ポリウレタンアク リレート(分子量5 万) | 0.008 | -0.2 | -0.1 | -0.3 |